



Bruno Miguel dos Santos Lousada

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

**Preparação de membranas compósitas
PVA/Hidrotalcite. Estudo do efeito da
carga da hidrotalcite e da reticulação do
polímero.**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL
Co-orientador: Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio Andrade
Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos
Vogais: Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital
Doutora Maria Helena Freitas Casimiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2013

Copyright © Bruno Miguel dos Santos Lousada, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Joaquim Vital um agradecimento especial pela orientação, disponibilidade e simpatia para a concretização da minha tese.

À Professora Doutora Ana Ramos agradeço pela compreensão, simpatia e pelo apoio demonstrado.

À Doutora Helena Casimiro, agradeço pela ajuda na componente prática, assim como pelos conselhos dados ao longo deste trabalho.

Às minhas colegas de trabalho Rita e Cláudia agradeço o companheirismo, colaboração e apoio demonstrado.

À Dona Palminha e à Mafalda, quero agradecer pela disponibilidade demonstrada e pela simpatia.

Agradeço à minha família o apoio incondicional, assim como a força que me deram na concretização deste trabalho, assim como no decorrer do curso.

Um agradecimento especial para os meus amigos José Diogo e Gonçalo Almeida, pois sem eles não conseguiria entregar este trabalho no prazo previsto, por me terem dado força e motivação na concretização do mesmo.

À minha namorada agradeço, pelos conselhos, ajuda e paciência nos momentos mais angustiantes deste trabalho.

E a todos os outros amigos que de uma maneira mais indirecta me foram sempre apoiando e dando força no decorrer deste curso.

Devido à escassez, bem como os efeitos nocivos causados pelos combustíveis fósseis, tornou-se necessário procurar e desenvolver alternativas sustentáveis a esses recursos.

A transesterificação de óleos vegetais revela-se como uma importante via de obtenção do biodiesel. Na produção de biodiesel com catalisadores básicos homogêneos, como o hidróxido de sódio, deparamo-nos com um problema na hidrólise de triglicéridos, levando à formação de sabões e emulsões. Mesmo quando são usados reagentes secos, há formação de água devido à reacção do hidróxido com o álcool. Estes problemas podem ser solucionados com a utilização de catalisadores heterogêneos.

Este trabalho incidiu na preparação de um catalisador heterogéneo sólido básico (Hidrotalcite) a partir de duas soluções de $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ e $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH})$. Desenvolveram-se membranas compósitas básicas de Poli(álcool vinílico) com diferentes cargas de catalisador.

O catalisador foi testado na metanólise de óleo de soja em reactor *batch* e reactor de membrana.

Caracterizaram-se as membranas catalíticas através da determinação da espessura, ângulos de contacto, grau de inchamento, titulações ácido-base e espectroscopia de infravermelho e estudou-se o efeito da carga de hidrotalcite nas propriedades das membranas e na actividade catalítica.

Palavras chave: Biodiesel; transesterificação; hidrotalcite; membranas compósitas catalíticas

Abstract

Due to the scarcity and harmful effects of fossil fuels, it became necessary to develop sustainable alternative resources.

The transesterification of vegetable oils has revealed to be an important way to obtain biodiesel. The production of biodiesel catalysed by homogeneous basic catalysts such as sodium hydroxide, faces a problem in the hydrolysis of triglycerides, leading to the formation of soaps and emulsions. Even when dry reactants are used there is formation of water due to the reaction between the hydroxide and the alcohol. These problems can be solved by the use of heterogeneous catalysts.

This work focus on the preparation of a solid basic heterogeneous catalyst (Hydrotalcite) from two solutions ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$) and ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$). Basic composite catalytic membranes of Poly (vinyl alcohol) were prepared with different loads of catalyst.

The catalysts were tested in the methanolysis of soybean oil in *batch* reactor and membrane reactor conditions.

We have characterized the catalytic membranes by determining the thickness, contact angle, degree of swelling, acid-base titrations and infrared spectroscopy and studied the effect of the hydrotalcite loading on the membranes properties and membranes catalytic activity.

Keywords: Biodiesel; transesterification; hydrotalcite; composite catalytic membranes

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de figuras.....	xi
Índice de tabelas.....	xiii
Abreviaturas.....	xv
1. Introdução	1
1.1. Biocombustíveis.....	1
1.2. Catálise	4
1.3. Membranas poliméricas compósitas.....	6
1.4. Transesterificação.....	6
1.5. Reactores de Membrana Catalítica	7
1.6. Definição de Objectivos	8
2. Materiais e Métodos	9
2.1. Reagentes utilizados.....	9
2.2. Síntese de membranas poliméricas heterogéneas	10
2.2.1. Preparação do catalisador.....	10
2.2.2. Preparação das membranas heterogéneas	10
2.3. Caracterização do catalisador	12
2.3.1. Medição de espessuras.....	12
2.3.2. Ensaio de inchamento	12
2.3.3. Ângulos de contacto.....	13
2.3.4. Espectroscopia de Infravermelho através da Transformada de Fourier (FTIR)	13
2.3.5. Titulações Ácido-Base.....	13
2.3.6. Testes Catalíticos.....	14
2.4 Testes catalíticos em reactor de membrana.....	15
3. Resultados e Discussão	18
3.1. Preparação das membranas poliméricas.....	18
3.2. Caracterização do catalisador	19
3.2.1 Afinidade para os diferentes solventes e hidrofília	19
3.2.2 Titulações ácido-base	20
3.2.3 Espectroscopia FTIR	20
3.3 Testes Catalíticos.....	21

4.	Conclusões.....	27
5.	Bibliografia.....	28
6.	Anexos	31

Índice de figuras

Figura 1: Reacção de transesterificação [10].....	3
Figura 2: Esquema da hidrotalcite, antes e após calcinação[10]	5
Figura 3: Esquema Reactor de Membrana (adaptado de [17])	8
Figura 4: Membrana polimérica PVA/hidrotalcite	11
Figura 5: Reacção de transesterificação em reactor <i>batch</i>	15
Figura 6: Montagem experimental da reacção de transesterificação em reactor de membrana. (1) e (2) controladores de caudal, (3) e (4) bombas de pistão rotativo, (5) reactor de membrana, (6) balão de alimentação e recolha (FAME), (7) balão de alimentação com metanol, (8) controlador de temperatura interno, (9) controlador de temperatura externo, (10) balão com a solução de permeado	17
Figura 7: Reticulação do PVA com glutaraldeído	18
Figura 8: Espectros de FTIR para o PVA e as membranas com diferentes cargas de hidrotalcite	20
Figura 9: Transesterificação de óleo de soja catalisada por HT em reactor <i>batch</i> a 60 °C. Perfil de rendimento com largo excesso de metanol.....	21
Figura 10: Transesterificação de óleo de soja catalisada por HT em reactor <i>batch</i> a 60 °C. Perfil de rendimento sem excesso de metanol.	22
Figura 11: Transesterificação de óleo de soja catalisada por HT em reactor <i>batch</i> a 50 °C. Perfil de rendimento sem excesso de metanol.	22
Figura 12: Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana (irradiada) com 10% carga de catalisador.....	23
Figura 13: Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana (irradiada) com 40% carga de catalisador.....	24
Figura 14: Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana (não irradiada) com 40% carga de catalisador.	25

Índice de tabelas

Tabela 2.1: Reagentes e suas principais características.....	9
Tabela 2.2: Programação de temperatura utilizado na cromatografia gasosa	14
Tabela 3.1 Resultados obtidos em algumas técnicas de caracterização do catalisador	19
Tabela 3.2 Número de centros básicos no catalisador HT determinado por titulação ácido-base ..	20
Tabela 3.3: Valores calculados da actividade catalítica das membranas, expressa como velocidade de reacção máxima obtidos no reactor de membrana, relativamente à massa de membrana e de hidrotalcite	26
Tabela 6.1: Cálculo da velocidade de reacção máxima no reactor de membrana, relativamente à massa de membrana e de hidrotalcite	31

Abreviaturas

PVA	Poli(álcool vinílico)
PI	Intensificação de processo
HT	Hidrotalcite
GC	Cromatografia gasosa
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
FAME	Éster metílico de ácido gordo (do inglês fatty acid methyl ester)

1. Introdução

1.1. Biocombustíveis

A produção e utilização de Biocombustíveis derivados de fontes renováveis surgiram na década de 70, na sequência dos dois primeiros choques petrolíferos.[1]

Do consumo total de energia, 80% é utilizada por combustíveis fósseis, da qual 50% é usada para o sector dos transportes. Das fontes alternativas, os biocombustíveis são considerados a fonte de energia mais “amiga” do ambiente. Os biocombustíveis são produzidos a partir da biomassa. A biomassa derivada de árvores, resíduos agro-florestais, plantas, plantas aquáticas é uma matéria-prima renovável versátil e importante para a indústria química. [2]

O biocombustível tornou-se numa forma de usar a energia da biomassa renovável e emergiu como uma potencial alternativa para a gasolina e o diesel derivado do petróleo.

O interesse tem vindo a crescer na aplicação em larga escala dos biocombustíveis para enfrentar os desafios globais, a mudança climática e a consciência da necessidade de diversificar as fontes energéticas e de diminuir a dependência em relação ao petróleo. [1], [3]

Os biocombustíveis são apontados como uma das soluções a curto prazo em termos de redução das emissões de GEE (Gases de Efeito Estufa) nos transportes; no entanto, tanto a sua produção, como comercialização, continuam envoltas em debate.

A utilização de terras agrícolas para produções energéticas levantam inúmeras preocupações, das quais se destacam as de ordem humana relativamente à falta de alimentos ou subida dos preços face ao crescente interesse pelos biocombustíveis e as de ordem ambiental, já que a utilização intensiva dos solos além de promover a libertação de GEE em maior escala que um terreno em pousio, pode supor um elevado uso de pesticidas e outros químicos onde foram gastas elevadas quantidades de combustíveis fósseis para a sua produção.

Os biocombustíveis são classificados em dez tipos:

- *Bioetanol*: etanol produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;
- *Biodiesel*: éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível;

- *Biogás*: gás combustível produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira;
 - *Biometanol*: metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;
 - *Bioéter dimetílico*: éter dimetílico produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;
 - *Bio-ETBE* (bioéter etil-ter-butílico): ETBE produzido a partir do bioetanol, sendo a percentagem em volume de bio-ETBE considerada como biocombustível igual a 47%;
 - *Bio-MTBE* (bioéter metil-ter-butílico): combustível produzido com base no biometanol, sendo a percentagem em volume de bio-MTBE considerada como biocombustível de 36%;
 - *Biocombustíveis sintéticos*: hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa;
 - *Biohidrogénio*: hidrogénio produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;
 - *Óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas*: óleo produzido por pressão, extracção ou processos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respectivos requisitos relativos a emissões.”
- [4]

Biocombustíveis são geralmente classificados como biocombustíveis primários e secundários.

Os biocombustíveis primários são utilizados numa forma não processada, principalmente para aquecer, cozinhar ou na produção de electricidade, tais como lenha, microplaquetas e aglomerados de madeira. Os biocombustíveis secundários são produzidos por processamento de biomassa, por exemplo o etanol, o biodiesel, DME, que pode ser utilizado em veículos e vários processos industriais. [5]

A classificação recentemente popularizada para os biocombustíveis líquidos inclui a "primeira geração" e de "segunda geração" de biocombustíveis. A distinção principal entre elas está na

matéria-prima utilizada. O trabalho de investigação está em andamento para a produção de “terceira geração de combustíveis”. [5]

Entende-se por biocombustíveis de primeira geração os biocombustíveis líquidos usados actualmente, que incluem o etanol produzido a partir de plantas que contêm açúcar e amido e biodiesel a partir de oleaginosas. Estes combustíveis utilizam apenas uma parte da energia potencialmente disponíveis na biomassa. [6]

Tecnologias de biocombustíveis de segunda geração são capazes de fabricar biocombustíveis a partir da biomassa não comestível e pode, portanto, impedir a conversão de alimentos em combustível.

Devido à dificuldade na tomada de novas tecnologias, tais como a produção de etanol a partir de gramíneas, tecnológica e economicamente viáveis, o termo “segunda geração” de biocombustíveis pode vir a ser utilizado para tecnologias de biocombustíveis que são suficientemente avançadas. [7]

Os biocombustíveis líquidos mais utilizados são o bioetanol e o biodiesel.

O bioetanol é obtido a partir de matéria orgânica, com base em elevados teores de açúcares, por via enzimática, ou através da fermentação com leveduras. [5]

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, com alta qualidade, o que permite a substituição do óleo diesel fóssil, sem modificações no motor. Além disso, o biodiesel produz menos CO₂, SO_x e hidrocarbonetos não queimados durante o processo de combustão. [8]

O biodiesel pode ser utilizado na sua forma pura (B100) ou misturado com diesel de petróleo. Misturas comuns incluem B2 (2% de biodiesel), B5 e B20. [9]

O modo mais comum para a preparação de biodiesel é por transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta. A transesterificação é uma reacção química entre os triglicerídeos e álcool na presença de um catalisador (ácido, alcalino, ou uma enzima), como mostra na Figura 1.

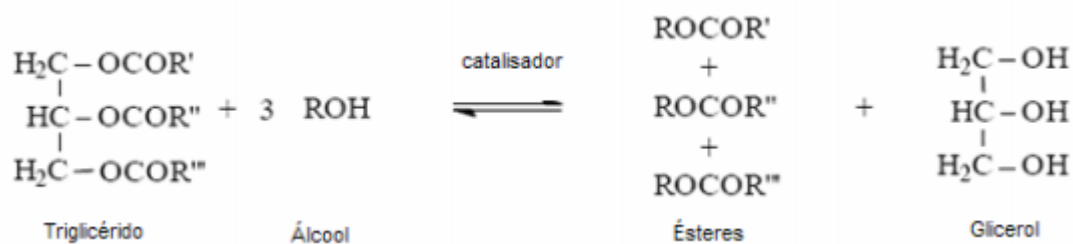


Figura 1: Reacção de transesterificação [10]

Esta reacção produz o biodiesel como um produto principal e glicerol como um produto secundário. [8], [11]

A estequiometria da reacção de transesterificação requer 3 moles de álcool por mole de triglicéridos para se obter 3 moles de ésteres de ácidos gordos e uma mole de glicerol. Para deslocar

a reacção de transesterificação para a direita, é necessário utilizar um grande excesso do álcool ou a remoção de um dos produtos a partir da mistura de reacção. [12]

O metanol é mais normalmente utilizado, pois é relativamente barato. [8]

A reacção de transesterificação é catalisada por ácidos e bases fortes, mas devido a razões ambientais a substituição dos catalisadores homogéneos industriais por catalisadores heterogéneos é um objectivo desejável. [8]

1.2. Catálise

A catálise é um campo importante em química, com cerca de 90% dos processos químicos que envolvem catalisadores em pelo menos um dos seus passos. [13]

A catálise é um processo no qual a velocidade de uma reacção é influenciada pela adição de uma substância química. [14]

A catálise pode ser homogénea, onde os reagentes e o catalisador se encontram na mesma fase, proporcionando melhor interacção entre esses componentes e, consequentemente, resultando um melhor rendimento da reacção; heterogénea, onde os reagentes e o catalisador apresenta-se em fases distintas, os reagentes e produtos que se encontram nas fases líquida ou gasosa, permanecem ligados a uma superfície sólida (catalisador) por meio de interacções covalentes ou por adsorção. Desta forma, é possível separar eficientemente o produto formado do catalisador. [14]

A biocatálise pode ser definida como modificações específicas da estrutura molecular de uma substância catalisada por meios biológicos, como células íntegras ou imobilizadas, enzimas ou seus extractos e microorganismos. [14]

A produção de biodiesel é geralmente realizada por meio do processo da reacção de transesterificação. A reacção é facilitada por um catalisador adequado homogéneo ou heterogéneo. A selecção de um catalisador adequado depende da quantidade de ácidos gordos livres no óleo. Os catalisadores heterogéneos providenciam elevada actividade, selectividade e incremento das propriedades relacionadas com a tolerância à água, propriedades estas que dependem da quantidade e especificações dos ácidos activos e meios básicos envolvidos. [15]

Catalisadores homogéneos tradicionais (ácido ou básico) possuem várias vantagens, tais como a elevada actividade catalítica (reacção completa dentro de 1 hora) e em condições reaccionais suaves (de 40 a 65 °C e à pressão atmosférica). No entanto, a utilização de catalisadores homogéneos conduz a vários problemas, nomeadamente à produção de sabão, a corrosão do reactor, a difícil recuperação do catalisador e a produção de grandes quantidades de águas residuais, aumentando assim o custo global da produção de biodiesel. [16]

Catalisadores heterogéneos não são corrosivos, são “amigos” do ambiente, podem ser facilmente separados dos produtos através de filtração e apresentam menos problemas dos encontrados nos catalisadores homogéneos. Além disso, devido a uma melhor separação do catalisador a partir dos

produtos finais, os catalisadores heterogêneos podem ser reciclados várias vezes, proporcionando assim um percurso mais económico para a produção de biodiesel. [16]

Os requisitos principais para a escolha de um catalisador ideal a ter em conta são: baixo preço, selectividade alta, elevada estabilidade nas condições de reacção, não tóxico, capacidade de ser recuperado e reutilizado, reduzindo o custo e o impacto ambiental do processo catalítico. Nesta perspectiva, a catálise heterogénea apresenta implicações interessantes, uma vez que o catalisador pode ser reutilizado diversas vezes. [17]

Hidróxidos de magnésio e alumínio em camadas duplas (HDLs) ou hidrotalcites, têm sido amplamente estudados como catalisadores ou precursores de catalisadores para a produção de biodiesel. Na verdade, uma vez que a calcinação de HDLs produz óxidos mistos com propriedades básicas, os HDLs têm encontrado aplicação em muitas reacções orgânicas, tendo sido considerada a sua aplicação na metanólise de óleos vegetais. [18]

A Hidrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), também conhecida como hidróxido duplo lamelar, com uma estrutura do tipo lamelar tipo brucite, é formada quando iões Mg^{2+} e Al^{3+} originários do óxido de magnésio e do aluminato de cálcio, respectivamente, se combinam em meio aquoso. A sua estrutura apresenta um excesso de carga positiva originada pela substituição dos iões Mg^{2+} por Al^{3+} , a qual é compensada pela carga negativa dos aniões (CO_3^{2-}), situados no espaço interlamelar. A activação da hidrotalcite por tratamentos térmicos remove o carbonato de intercamada, formando os óxidos mistos de Mg-Al, com áreas de superfície específicas elevadas e excelentes propriedades básicas. [8], [19]

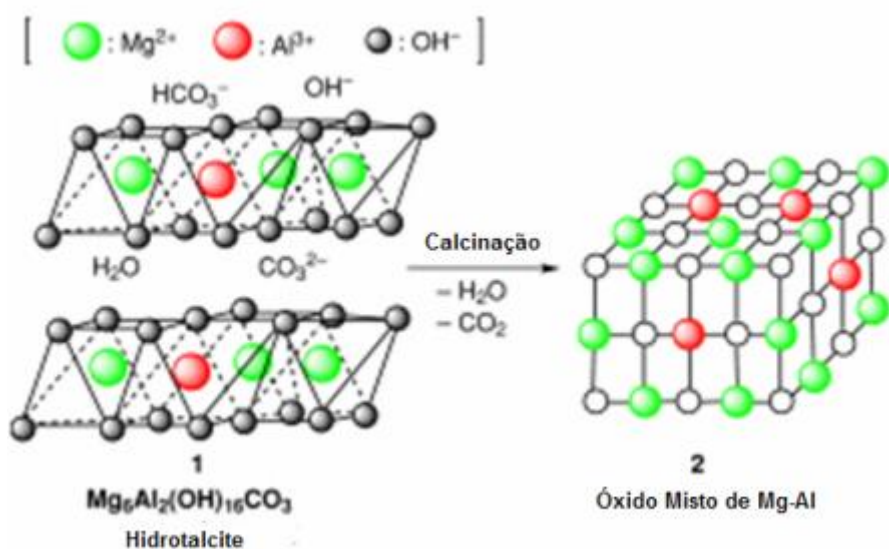


Figura 2: Esquema da hidrotalcite, antes e após calcinação[10]

1.3. Membranas poliméricas compósitas

Uma membrana pode ser definida como uma interfase entre duas fases que actua como uma barreira selectiva. Baixo custo de operação e cumplicidade com as normas ambientais são os principais benefícios que as membranas poliméricas têm em relação às tecnologias convencionais. A separação utilizando membranas não requer aditivos; assim, ela pode ser realizada isotermicamente a temperaturas mais baixas, com menor consumo de energia em comparação com outros processos de separação térmica. Além disso, up-scaling e down-scaling de processos de membrana polimérica, bem como sua integração em outros processos de separação ou de reacção são mais fáceis. [20]

Uma das vantagens bem conhecidas das membranas poliméricas é a possibilidade oferecida pela matriz de polímero de ajuste fino de concentrações de reagentes na proximidade dos locais activos do catalisador. Quando o catalisador heterogéneo é incorporado numa matriz polimérica, um ambiente polimérico bem escolhido pode regular a absorção selectiva de reagentes e produtos com um efeito benéfico sobre a performance do catalisador. [8]

O Poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero atractivo, uma vez que tem uma elevada hidrofília, boa estabilidade térmica e as boas propriedades mecânicas. [8]

As membranas poliméricas compósitas preparadas neste trabalho são compostas por PVA e hidrotalcite (catalisador).

1.4. Transesterificação

A transesterificação é a reacção de um óleo ou gordura com um álcool para formar os ésteres e o glicerol. [15]

Actualmente, o biodiesel é tipicamente produzido industrialmente por transesterificação de óleos vegetais com metanol utilizando um processo catalítico homogéneo. [21]

Este processo envolve diferentes fases de purificação do biodiesel obtido e do glicerol, e gera efluentes aquosos, que devem ser tratados antes da eliminação.

Para minimizar os problemas associados com esta abordagem, foram propostos processos catalíticos heterogéneos. A utilização de catalisadores heterogéneos resultaria em processos de separação mais simples e mais baratos, incluindo a redução da carga de efluentes e dos custos de capital e energia. Além disso, os catalisadores sólidos podem ser reutilizados, não têm que ser adicionados continuamente. Pode ser obtido um grau superior de glicerol. A principal desvantagem da utilização de catalisadores heterogéneos é a sua velocidade de reacção mais baixa comparada com a dos sistemas homogéneos. Este problema pode ser superado usando temperaturas, pressões e taxas de metanol mais elevadas em relação ao óleo.

A transesterificação catalítica heterogénea está incluída na tecnologia verde devido às seguintes propriedades: (1) o catalisador pode ser reciclado (reutilizado), (2) há muito pouca ou nenhuma formação de água residual durante o processo e (3) a separação do biodiesel do glicerol é muito mais

simples. Durante a transesterificação catalítica homogénea o glicerol produzido é de baixa qualidade e requer um longo processo de destilação para a sua purificação. Todos estes processos aumentam o custo final do biodiesel e da glicerina.

Por outro lado, o processo de transesterificação catalítica heterogénea ultrapassa estes problemas, pois, o metanol ou etanol, não se misturam com o catalisador sólido heterogéneo. Após a reacção de transesterificação é relativamente fácil separar o catalisador do glicerol e do biodiesel. [15]

A transesterificação ocorre mais rapidamente com um catalisador alcalino do que com a mesma quantidade de um catalisador ácido. Como os catalisadores alcalinos são menos corrosivos para o equipamento industrial do que os catalisadores ácidos, a maior parte das transesterificações comerciais são efectuadas com catalisadores básicos. [12]

1.5. Reactores de Membrana Catalítica

Os reactores de membrana são reactores multifuncionais que combinam uma reacção química (geralmente com um catalisador) com uma membrana de separação, o que leva a uma simplificação das operações unitárias envolvidas no processo.

Os reactores de membrana têm sido estudados desde 1970, empregando essencialmente membranas poliméricas em reacções enzimáticas ou membranas metálicas para reacções a altas temperaturas. [17]

A necessidade de ter um crescimento sustentável também chamado de estratégia de intensificação do processo (PI), é o que torna crescente o interesse nos reactores de membrana nos diferentes campos, incluindo não só os bioquímicos e petroquímicos como também a produção química, o sector ambiental e o sector energético.

A PI consiste na inovação do equipamento e nos métodos de desenvolvimento do processo, o que se espera que forneça melhorias substanciais a nível de produção e processamento, diminuindo os custos de produção, dimensão do equipamento, consumo de energia, geração de resíduos, impacto ambiental, bem como melhorar os fluxos de informação e flexibilidade do processo.

Os reactores de membrana combinam a separação e a reacção e em comparação com outros métodos (destilação, adsorção,...) apresentam como vantagens o serem mais limpos e energeticamente eficientes, permitindo a obtenção de produtos de alta qualidade. [17], [22]

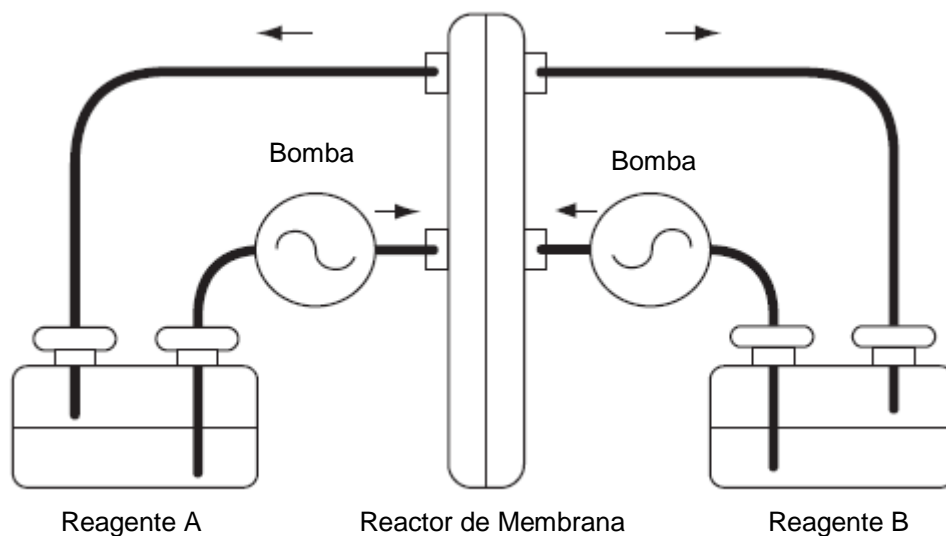


Figura 3: Esquema Reactor de Membrana (adaptado de [17])

Apesar das vantagens dos reactores de membrana e dos numerosos casos de estudo feitos em laboratório, existem muito poucos a funcionar em larga escala, principalmente no ramo da biotecnologia, utilizando membranas poliméricas. [17]

1.6. Definição de Objectivos

Este trabalho tem como objectivo avaliar o desempenho das membranas de PVA carregadas com hidrotalcite, como catalisadores básicos sólidos, na transesterificação de óleo de soja com metanol. Tem como intuito o estudo do efeito das propriedades hidrófilas/hidrofóbicas da membrana consoante a variação de carga de catalisador.

2. Materiais e Métodos

Nesta secção apresentam-se os reagentes utilizados durante o trabalho experimental bem como os procedimentos e caracterização das membranas catalíticas.

2.1. Reagentes utilizados

Na tabela seguinte (Tabela 2.1) estão apresentados os reagentes utilizados neste trabalho assim como as suas principais características:

Tabela 2.1: Reagentes e suas principais características

Reagentes			Fórmula Molecular	Peso Molecular g/mol	Fabricante
Preparação do catalisador activo	Solução A	Nitrato de Magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256,41	Fluka
		Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	Fluka
	Solução B	Hidróxido de Sódio	NaOH	39,99	Merck
		Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	105,99	Riedel
Preparação das membranas	Poli(álcool vínilico) (PVA)		$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	95	Sigma-Aldrich CAS: 9002-89-5 Fluka
	Glutaraldeído		$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,12	Fluka CAS: 11-30-8
Reação transesterificação	Metanol		CH_3OH	32,04	Sigma-Aldrich CAS: 67-56-1
	Undecano		$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	156,31	SAFC CAS: 1120-21-4
	Acetona		$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	Fluka
	Óleo de Soja		$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$		Olisoja
	Anidrido Acético		$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	102,09	Merck
	Álcool benzílico		$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108,14	Riedel-de Haën CAS: 100-51-6

2.2. Síntese de membranas poliméricas heterogêneas

2.2.1.Preparação do catalisador

A preparação do catalisador activo (hidrotalcite de alumínio e magnésio) foi efectuada através da co-precipitação de nitratos de alumínio e magnésio. [8]

Preparou-se uma solução A (solução de nitrato de magnésio e nitrato de alumínio) em água 1,5 M em Al+Mg, com uma relação molar Al/(Al+Mg) de 0,25.

Preparou-se também uma solução B (solução de hidróxido de sódio e carbonato de sódio) em água, de tal modo que a razão $\text{CO}_3^{2-}/(\text{Al}+\text{Mg})$ é igual a 2/3 e o número de moles de NaOH é igual a $6+x$, (sendo x a razão $\text{CO}_3^{2-}/(\text{Al}+\text{Mg})$), no mesmo volume de solução A.

Após a preparação das duas soluções, transferiu-se a solução B para um gobelet de 1 litro, que se colocou num banho de ultra-sons termostaticado a 298 K (25 °C), equipado com agitador mecânico.

Sobre o gobelet montou-se também uma ampola de carga carregada com a solução A. Adicionou-se a solução A à solução B, sob ultra-sons e forte agitação, a um caudal volumétrico de 1 ml/min sensivelmente (1 gota por segundo). De seguida, separou-se o precipitado obtido numa centrífuga SETA-IEC Oil Test Centrifuge e lavou-se várias vezes com água desionizada de modo a obter-se um pH neutro. Secou-se o sólido na estufa a 100 °C, durante a noite.

Activou-se o catalisador (hidrotalcite) por calcinação sob corrente de azoto a 2 °C/ min até 450 °C mantendo a esta temperatura durante 6 horas, ou seja, colocou-se o sólido já em pó num tubo de cerâmica e levou-se ao forno, sob corrente de azoto, o que faz com que os carbonatos existentes se decomponham, dando origem aos óxidos metálicos e CO_2 .

Seguidamente, colocou-se o catalisador em atmosfera de argon, para não perder as propriedades pois, como é uma substância básica, reage com o dióxido de carbono.

2.2.2.Preparação das membranas heterogêneas

Colocaram-se num erlenmeyer 10 ml de uma solução aquosa de PVA a 10% (p/p) e noutro erlenmeyer colocaram-se 10 ml de água destilada e o catalisador. Levaram-se os 2 erlenmeyers a ultra-sons durante cerca de 15 minutos, de modo a remover as bolhas de ar presentes na solução. De seguida, adicionou-se a suspensão de hidrotalcite à solução de PVA e levou-se a agitar cerca de 2 horas.

Finalmente adicionou-se 2,3 microlitros de reticulante (glutaraldeído, 5,6 M em água). Após mais 2 minutos de agitação, pôs-se a solução numa placa de Petri, a qual foi aquecida a 40 °C, durante 4 horas, para evaporar a água. Prepararam-se diferentes membranas segundo este método, variando apenas a carga de catalisador, 10%, 20%, 30% e 40%. Uma vez que não é possível usar catálise ácida na reticulação, esta foi conseguida através da radiação gama com dose total de 25 kGy (débito de dose de 0,96 kGy/h) proveniente de uma fonte de cobalto 60. Após serem irradiadas, as

membranas foram colocadas em atmosfera inerte (azoto) para evitar a desactivação da hidrotalcite pelo CO_2 atmosférico.



Figura 4: Membrana polimérica PVA/hidrotalcite

2.3. Caracterização do catalisador

De modo a caracterizar os materiais preparados, determinou-se a sua espessura, mediram-se os ângulos de contacto, e o inchamento em metanol e óleo, recorreu-se a técnicas como as titulações ácido-base e a espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2.3.1. Medição de espessuras

Para determinar a espessura das membranas, recorreu-se a um micrómetro da *Braive Instruments* com uma precisão de 0,001 mm. Por cada membrana foram realizadas 5 medições em diferentes locais da superfície, determinando-se posteriormente o valor médio da sua espessura.

2.3.2. Ensaios de inchamento

Efectuaram-se 2 tipos de ensaios de inchamento, recorrendo a metanol e óleo de soja para as diferentes cargas de catalisador.

Cortaram-se pequenos pedaços de membrana, procedeu-se à sua pesagem para determinarmos o seu peso seco. De seguida imergiu-se esses pedaços nos solventes, num recipiente fechado à temperatura ambiente e sob agitação durante 24 horas. Colocaram-se os pedaços de membrana em papel absorvente, para retirar o excesso de solvente e procedeu-se à sua pesagem. Obtivemos assim o peso seco e o peso da membrana inchada; através da expressão indicada em baixo, calculou-se o grau de inchamento da membrana. Repetiu-se o mesmo procedimento para as diferentes cargas de catalisador.

$$Inchamento(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Onde, m_0 , corresponde ao peso seco da amostra e m corresponde à massa da amostra após inchamento.

2.3.3. Ângulos de contacto

O ângulo de contacto é o ângulo que é formado por uma gota de água com a superfície de um sólido. A medição destes ângulos permite-nos estudar a hidrofília/hidrofobia do sólido. Para a realização desta técnica, utilizou-se um goniómetro e o respectivo software CAM100 série 11057.

Produziram-se amostras das membranas em lamelas de microscópio e de seguida colocou-se uma gota de água destilada sobre as membranas, utilizando uma seringa de bico serrado. Procedeu-se à captura de imagens através do software, cerca de 10 imagens, com um intervalo de 500 ms. Efectuaram-se 3 medições para cada membrana, sendo o valor utilizado a média das medições.

2.3.4. Espectroscopia de Infravermelho através da Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR é uma técnica analítica, que apresenta uma boa sensibilidade e uma grande simplicidade na preparação da amostra. O espectro de infravermelhos de qualquer composto é conhecido por expressar uma única “impressão digital”, e esta característica permite que a espectroscopia de infravermelho seja utilizada na classificação de diferentes amostras ou identificação de amostras desconhecidas. [23]

Todas as amostras foram analisadas por esta técnica, contudo como as amostras de membrana que dispunha estavam em pedaços com uma dimensão bastante reduzida, optou-se pelo método da pastilha de KBr em modo de transmissão, ou seja, transformou-se a membrana em pó e juntamente com uma porção de KBr fez-se uma pastilha por prensagem. Levou-se essa pastilha ao espectrofotómetro (FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da PERKIM-ELMER) e com a ajuda do programa associado representaram-se os espectros.

2.3.5. Titulações Ácido-Base

Este método permite-nos determinar o número de centros-activos e consiste no tratamento de uma quantidade apreciável de catalisador (0,5 g de amostra) com uma solução ácida (neste caso). Esta solução é posteriormente titulada com uma solução básica. É efectuado o mesmo procedimento para a solução-mãe (solução ácida) que não foi utilizada. O cálculo dos centros ácidos é efectuado através da diferença do número de moles de HCl determinados em cada solução e o número de moles de HCl na solução-mãe.

Experimentalmente, num frasco colocou-se 0,5 g de catalisador, adicionou-se 20 ml de HCl 1M e deixou-se a agitar durante 24 horas. Seguidamente procedeu-se à titulação de 10 ml da solução com NaOH 0,1M.

2.3.6. Testes Catalíticos

De modo a testar a eficácia da hidrotalcite livre, utilizou-se uma montagem composta por um balão volumétrico com um agitador magnético, ligado a um condensador (Figura 5). Os ensaios catalíticos foram realizados à pressão atmosférica e a uma temperatura de 60 °C, perto do ponto de ebulição do metanol. Carregou-se o balão com 30 ml de óleo de soja, 30 ml de metanol e 10 ml de padrão interno (undecano). Colocou-se a mistura à temperatura desejada e deu-se início à reacção adicionando 0,5 g de catalisador. Foram-se retirando amostras, inicialmente aos 5, 15, 30 e 60 minutos de reacção e as seguintes de hora a hora. A reacção foi efectuada durante sensivelmente cerca de 72 horas. Retiraram-se as amostras, as quais foram diluídas em acetona numa fracção de 1/100 e foram analisadas posteriormente em cromatografia gasosa. Para este efeito, utilizou-se um cromatógrafo KONIC HRGC 3000C, equipado com uma coluna BGB-1 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µ de espessura de filme, com detector de ionização de chama (FID), tendo-se utilizado o seguinte programa de temperatura, onde o injecter operou a 200 °C e o detector operou a 350 °C.

Tabela 2.2: Programação de temperatura utilizado na cromatografia gasosa

Temperatura inicial	100 °C
Isotérmica 1	2 min
Velocidade de aquecimento	10 °C/min
Temperatura intermédia	140 °C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	20 °C/min
Temperatura final	320 °C



Figura 5: Reacção de transesterificação em reactor *batch*

2.4 Testes catalíticos em reactor de membrana

Procedeu-se a testes catalíticos em reactor de membrana. As membranas foram cortadas em forma de discos, coladas previamente sobre discos porosos (40 μm) de poliétersulfona para evitar rupturas da matriz polimérica e seguidamente coladas entre dois discos de aço inox perfurados, tal como se mostra na Figura 6. Para realizar esta reacção, carregou-se o balão (6 – Figura 6) com 45 ml de óleo de soja e 15 ml de undecano (padrão interno), o qual foi montado em circuito fechado com uma das câmaras do reactor de membrana. A outra câmara foi ligada, também em circuito fechado, com uma montagem de destilação, ligando-se a entrada ao balão de destilado (7 – Figura 6) e a saída ao balão do resíduo (10 – Figura 6). Iniciou-se a agitação e o aquecimento da mistura no balão

(6) a 100 °C. No balão (10), juntou-se 50 ml de metanol e 1 ml de álcool benzílico (padrão interno). De seguida, iniciou-se a circulação das misturas em ambos os circuitos, assegurada por bombas de pistão rotativo FMI LAB PUMP MODEL RHV – FLUID METERING, INC., controladas por controladores de caudal FMI STROKE RATE CONTROLLER MODEL V200 – FLUID METERING, INC. Em simultâneo aqueceu-se o reactor de membrana até aos 58 °C, a uma velocidade gradual de modo a evitar o *overshooting*, sendo o aquecimento controlado por um controlador de temperatura RKC INSTRUMENT INC. – REX-C1000 ligado a um termopar do tipo K inserido na câmara do óleo; para evitar o sobreaquecimento da fita utilizou-se um controlador externo ao reactor RKC INSTRUMENT INC. – REX-P48, usando também um termopar do tipo K colocado sobre a superfície externa do reactor.

Considera-se o início da reacção quando a temperatura do reactor atinge os 58 °C; recolhem-se as amostras periodicamente, sendo as 4 primeiras a 5, 15, 30, 60 minutos, sendo as restantes tiradas de hora a hora.

Retiraram-se dois tipos de amostras, as amostras do balão contendo o óleo de soja (ésteres) e as amostras que provêm do metanol (glicerol), sendo que na primeira retira-se 100 microlitros de óleo para um *ependorf* e junta-se 900 µl de acetona. Na outra amostra, retirou-se 100 microlitros da mistura com metanol e junta-se 900 µl de anidrido acético.

Após recolhidas as amostras, estas também foram analisadas em cromatografia gasosa, como anteriormente descrito.

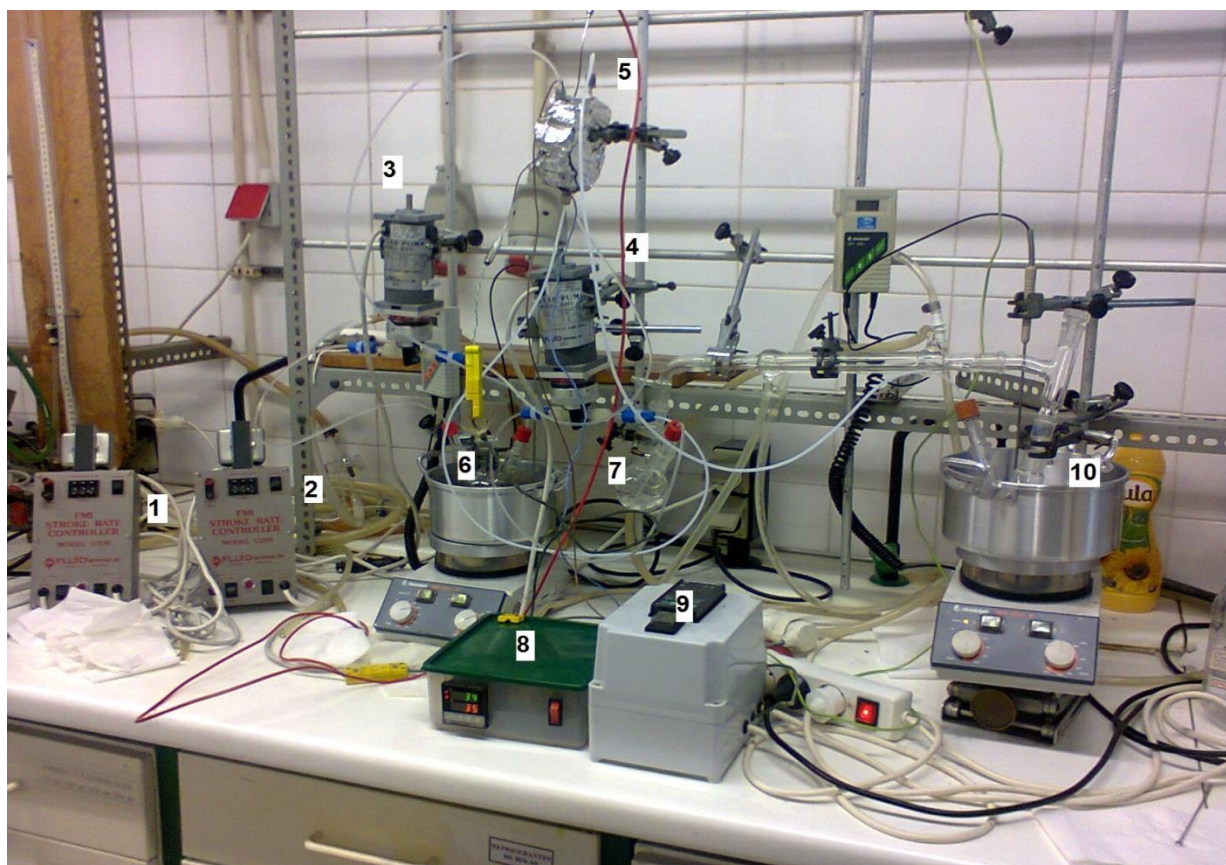


Figura 6: Montagem experimental da reacção de transesterificação em reactor de membrana. (1) e (2) controladores de caudal, (3) e (4) bombas de pistão rotativo, (5) reactor de membrana, (6) balão de alimentação e recolha (FAME), (7) balão de alimentação com metanol, (8) controlador de temperatura interno, (9) controlador de temperatura externo, (10) balão com a solução de permeado

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nas diversas técnicas de caracterização utilizadas, bem como nos testes catalíticos.

3.1. Preparação das membranas poliméricas

Durante o processo de preparação das membranas de PVA com hidrotalcite, utilizou-se glutaraldeído com o objectivo de reticular 2% dos grupos OH presentes na matriz polimérica, efectuando as ligações com o grupo carbonilo, como mostra na figura abaixo.

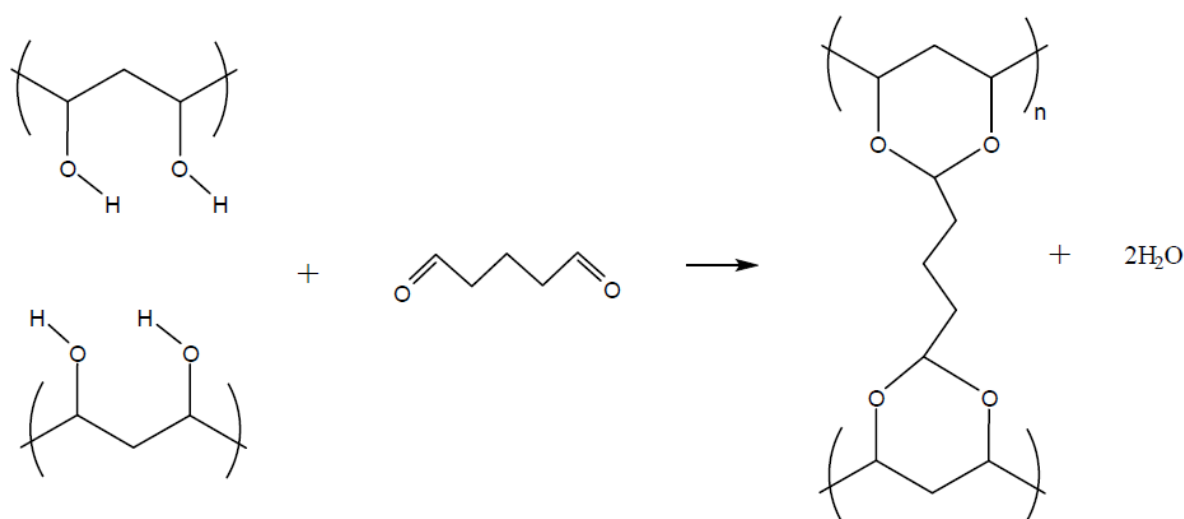


Figura 7: Reticulação do PVA com glutaraldeído

No entanto, como o catalisador (hidrotalcite) é básico e a reticulação deve ocorrer em meio ácido, teve que se proceder à irradiação das membranas [radiação gama (cobalto 60)] com uma dose total de 25 kGy com um débito de base de 0,96 kGy/h, durante 24 horas.

3.2. Caracterização do catalisador

A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos em algumas técnicas de caracterização do catalisador.

Tabela 3.1 Resultados obtidos em algumas técnicas de caracterização do catalisador

Membrana (carga catalisador)	Espessura (mm)	Percentagem de inchamento		Ângulos de contacto (°)
		Metanol	Óleo de Soja	
PVA + hidrotalcite (10%)	0,144	6,25	55	26,6
PVA + hidrotalcite (20%)	0,608	7,14	44,44	44,3
PVA + hidrotalcite (30%)	0,415	6,67	21,13	59,5
PVA + hidrotalcite (40%)	0,492	5,00	7,14	42,5

3.2.1 Afinidade para os diferentes solventes e hidrofília

A afinidade das membranas para um determinado solvente é estudado através do grau de inchamento.

Os ensaios de inchamento permitiram verificar a difusão do metanol e do óleo dentro da matriz polimérica.

Como podemos verificar para o óleo de soja, à medida que se aumenta a carga de catalisador, a percentagem de inchamento vai diminuindo, isto deve-se provavelmente não só ao efeito de barreira da hidrotalcite, mas também ao aumento da rigidez das membranas com o aumento da carga, o que se traduz na diminuição da percentagem de inchamento. Apesar de ser mais óbvio com o óleo de soja, com o metanol também se verifica um ligeiro decréscimo da percentagem de inchamento.

A hidrofília, determinada através da medição dos ângulos de contacto, permitiu-nos compreender como varia a afinidade à água com a variação da carga de catalisador. É sabido que as superfícies hidrofóbicas têm ângulos de contacto elevados ($>90^\circ$), ao passo que membranas hidrófilas apresentam ângulos de contacto baixos ($<90^\circ$). [8] O aumento do ângulo de contacto de água observada na tabela 3.1 deve-se ao facto de o PVA ser um composto mais hidrofílico que a hidrotalcite, daí que com o aumento da carga de catalisador, haja um aumento do ângulo de contacto, o que significa um aumento da hidrofobia da membrana.

3.2.2 Titulações ácido-base

Realizou-se a titulação ácido-base para calcular o número de centros activos na hidrotalcite.

Tabela 3.2 Número de centros básicos no catalisador HT determinado por titulação ácido-base

Hidrotalcite	Titulação (mol/gcat)
	0,0156

3.2.3 Espectroscopia FTIR

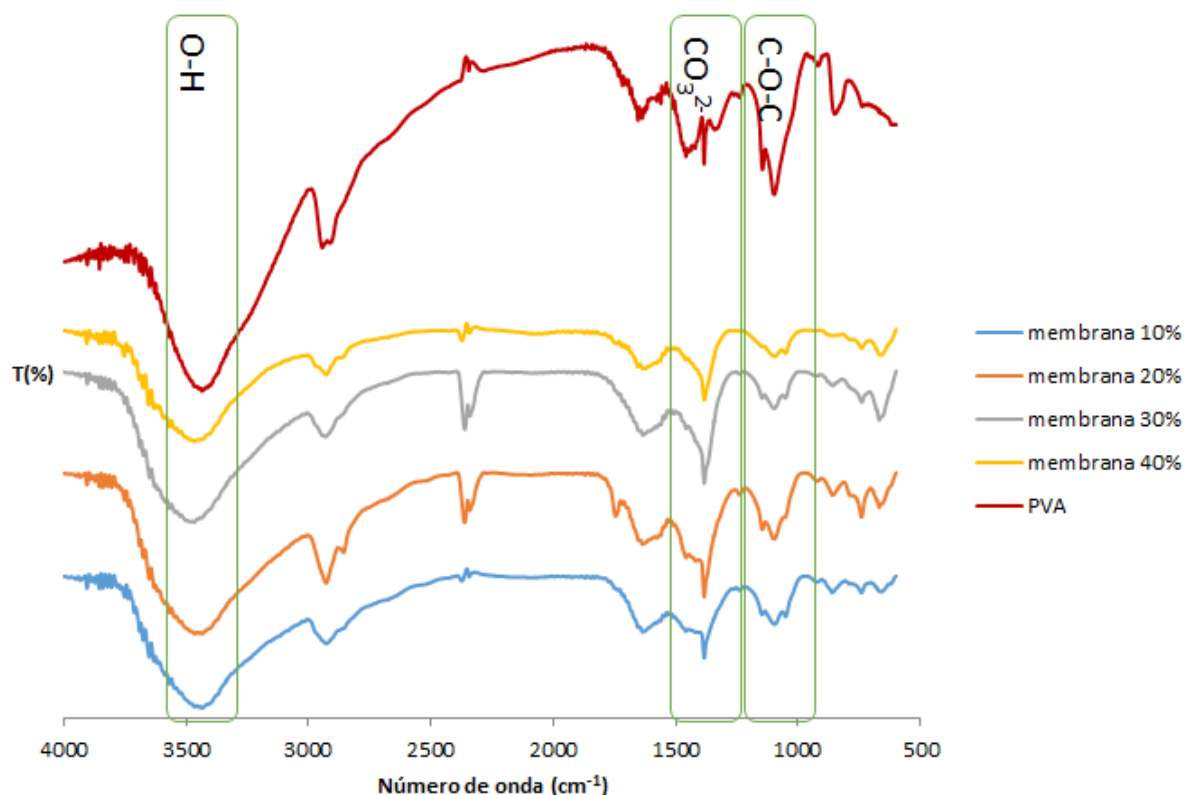


Figura 8: Espectros de FTIR para o PVA e as membranas com diferentes cargas de hidrotalcite

Os espectros de infravermelho mostram as bandas características de absorção da hidrotalcite . A faixa larga aos 3420 cm^{-1} (devido à interacção de moléculas de H_2O e dos grupos estruturais de hidroxilo na camada de brucite, mas também devido à presença dos grupos OH do PVA), um ressalto perto dos 3000 cm^{-1} (devido à interacção das moléculas de H_2O com os iões carbonato) e um forte

pico aos 1359 cm^{-1} (resultantes da vibração dos iões carbonato) são as principais faixas ou gamas de um espectro infravermelho da HT, como verificado em outros estudos.[24]

No gráfico é perceptível a variância da intensidade entre os picos de 1640 cm^{-1} e sensivelmente os 1750 cm^{-1} , o que sugere a variância de carga do catalisador.

É possível observarmos a banda do C-O-C que corresponde às pontes de acetal que caracterizam a reticulação.

3.3 Testes Catalíticos

O catalisador HT foi testado em reacção de transesterificação em reactor *batch* e reactor de membrana.

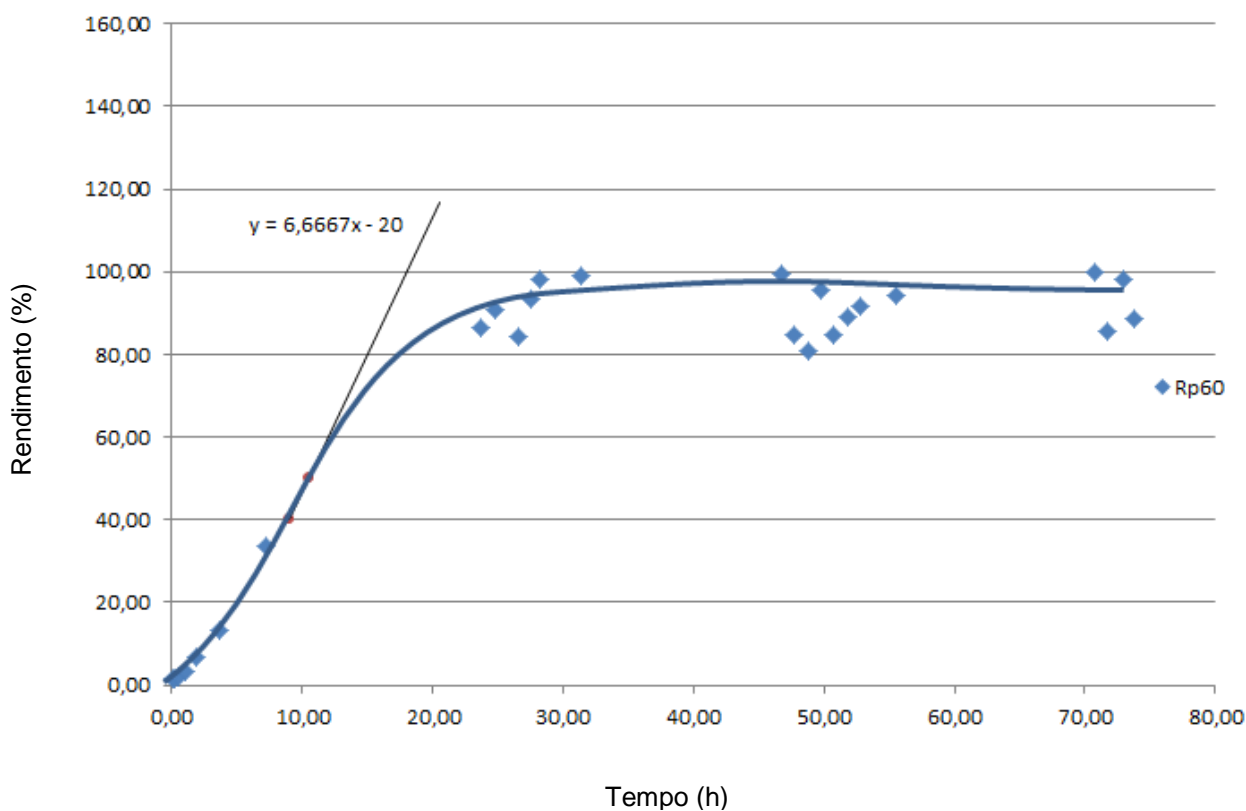


Figura 9: Transesterificação de óleo de soja catalisada por HT em reactor *batch* a 60 °C. Perfil de rendimento com largo excesso de metanol

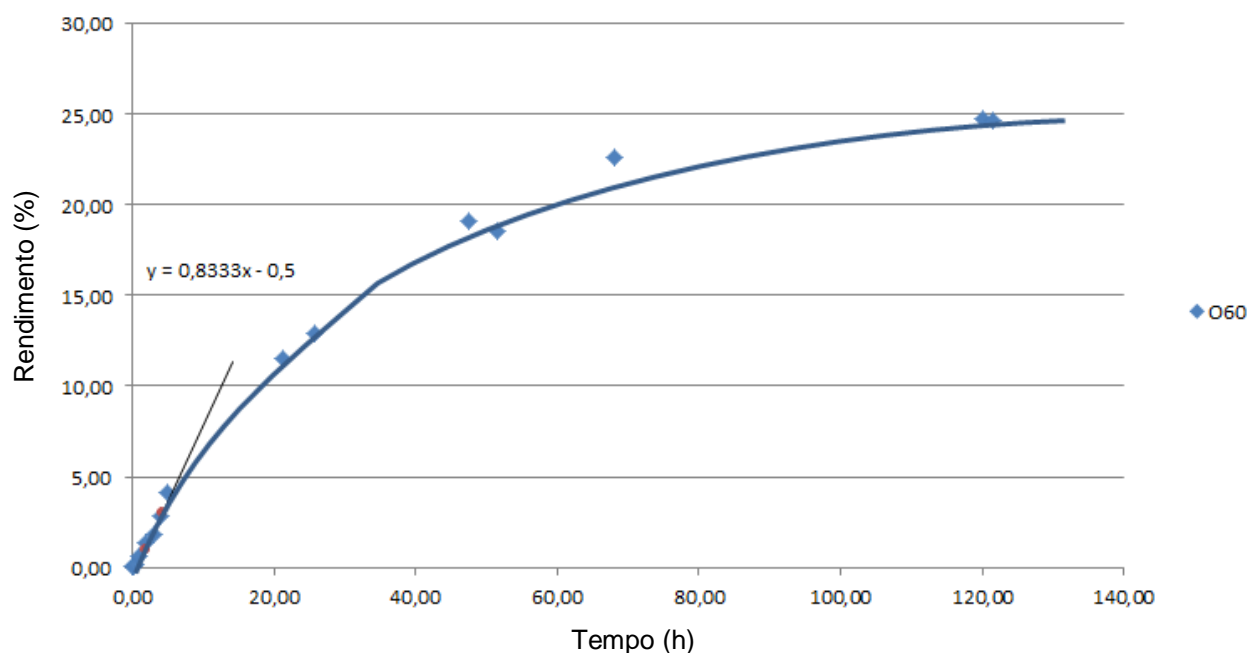


Figura 10: Transesterificação de óleo de soja catalisada por HT em reactor *batch* a 60 °C. Perfil de rendimento sem excesso de metanol.

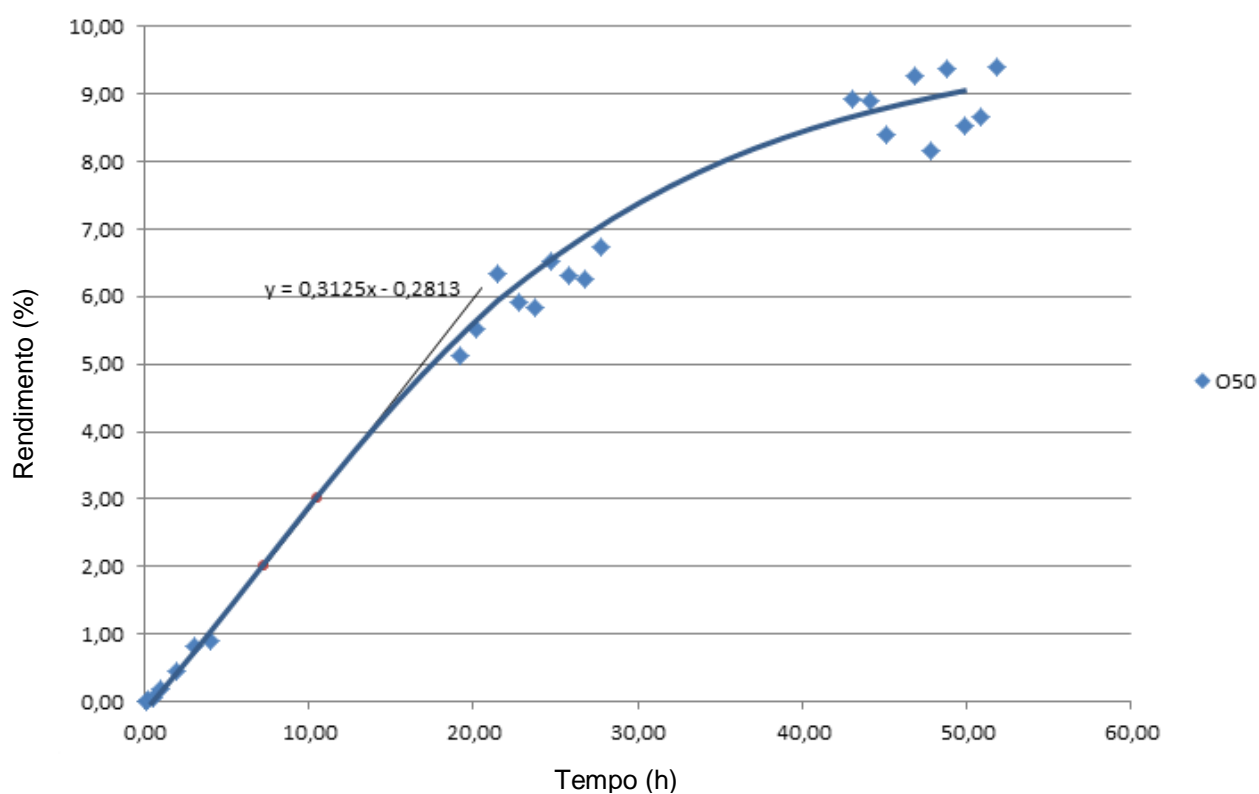


Figura 11: Transesterificação de óleo de soja catalisada por HT em reactor *batch* a 50 °C. Perfil de rendimento sem excesso de metanol.

O gráfico da Figura 9 corresponde à transesterificação do óleo de soja com o metanol, onde este está em excesso numa proporção de 1:24, com o objectivo de conseguir obter um rendimento de 100%, ou seja, fazer com que óleo de soja seja totalmente consumido.

Em comparação com o gráfico da Figura 10, cuja temperatura de reacção é idêntica, variando apenas a proporção de óleo e metanol 1:1; reparamos que não foi atingido um equilíbrio total, devendo-se ao facto de a reacção ter sido seguida durante um intervalo de tempo relativamente pequeno, também é possível verificar no gráfico que apesar de não haver um patamar definido, parece tender para um rendimento dentro dos 25%.

Para o gráfico da Figura 11, cujas condições são semelhantes às do gráfico 10, variando apenas a temperatura de reacção 50 °C, obtivemos um rendimento menor com o mesmo tempo de reacção.

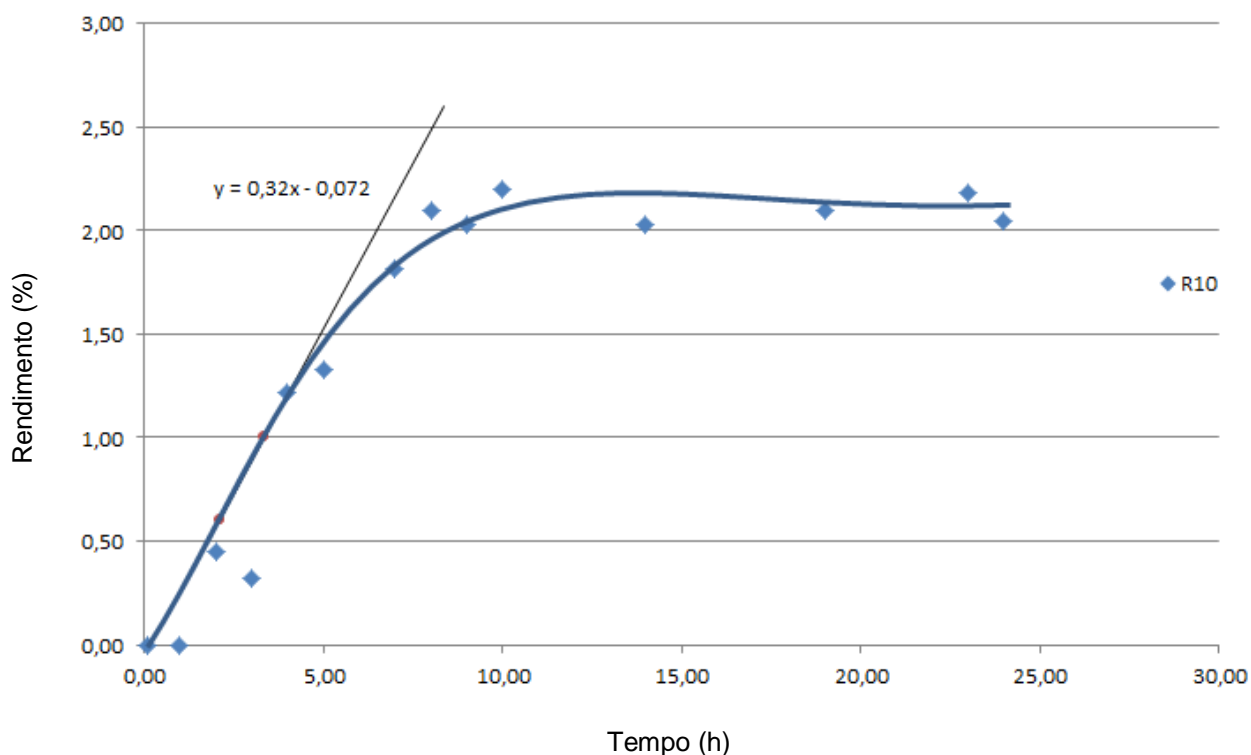


Figura 12: Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana (irradiada) com 10% carga de catalisador.

Na Figura 12, temos a reacção de transesterificação com a membrana de Pva+hidrotalcite com 10% carga de catalisador. Observamos que o valor do rendimento é muito baixo.

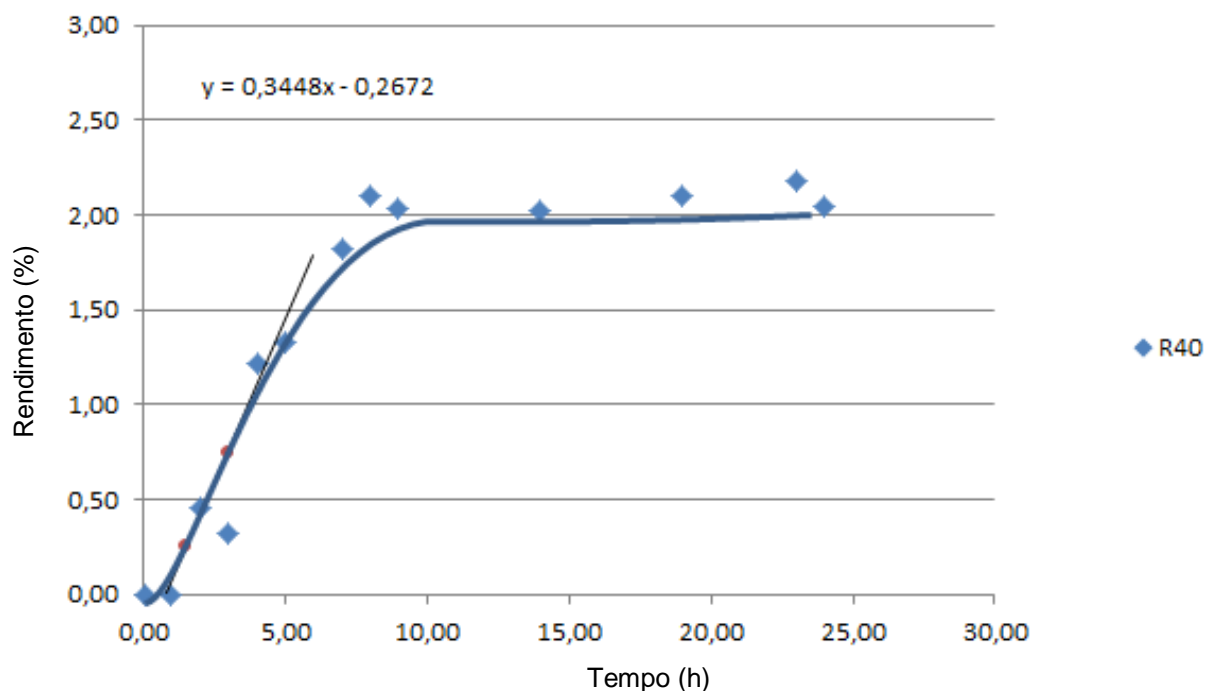


Figura 13: Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana (irradiada) com 40% carga de catalisador.

Na Figura 13, temos a reacção de transesterificação com a membrana PVA+Hidrotalcite com 40% de carga. Para esta membrana também se verifica um valor baixo de rendimento.

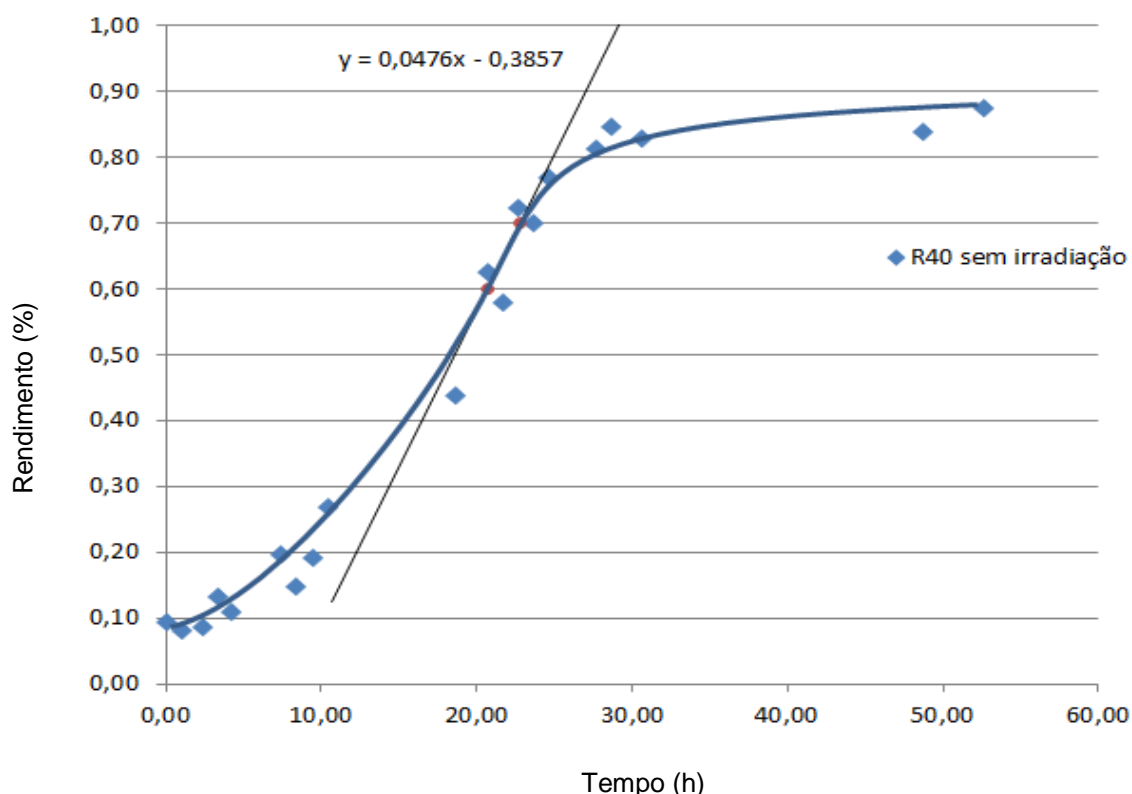


Figura 14: Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana (não irradiada) com 40% carga de catalisador.

Na Figura 14, temos a reacção de transesterificação com a membrana PVA+Hidrotalcite com 40% de carga, contudo esta membrana não foi irradiada e consequentemente não houve reticulação. Para esta membrana ainda se verifica um valor de rendimento/conversão ainda mais baixo.

Nas figuras atrás mencionadas (Figura 12,13 e 14) é visível através dos gráficos a existência da desactivação do catalisador, pois há uma paragem da reacção a uma conversão de valor muito reduzido. Isto deve-se ao facto das membranas aquando coladas ao reator de membrana conterem ainda alguma água resultante do processo de preparação. Nestas condições teve lugar a hidrólise dos triglicéridos com a consequente formação de ácidos livres, os quais desactivaram o catalisador: a este fenómeno dá-se o nome de desactivação por envenenamento. Os resultados do permeado foram inconclusivos, pois não se detectou a presença de glicerol, devido à baixa conversão da reacção. No permeado foram encontrados pequenos vestígios de ésteres.

Tabela 3.3: Valores calculados da actividade catalítica das membranas, expressa como velocidade de reacção máxima obtidos no reactor de membrana, relativamente à massa de membrana e de hidrotalcite

Membrana (carga de catalisador)	rfame(membrana) (mol/g*h)	rfame(hidrotalcite) (mol/g*h)
10% carga	1,0E-03	4,5E-03
40% carga	7,7E-04	1,2E-03
40% carga sem irradiação	1,7E-04	4,8E-05

Através dos gráficos acima mencionados calculou-se a velocidade máxima relativamente à massa de membrana e de hidrotalcite. Podemos verificar uma diminuição da velocidade máxima de reacção, quer relativamente à massa de membrana quer relativamente à massa de hidrotalcite, contrariamente ao que seria de esperar pelo aumento da carga de HT. Provavelmente esta diminuição da actividade deve-se ao aumento das limitações difusionais, não só porque a espessura das membranas aumenta com o aumento da carga de HT, mas também porque com o aumento da carga de HT aumenta o efeito de barreira oferecida pelo material inorgânico à transferência de massa.

Comparando as actividades catalíticas das membranas com 40% de carga, sendo uma irradiada (daí haver reticulação) e a outra sem ter sido irradiada, (não havendo por isso reticulação), pode-se afirmar que existe uma actividade maior na membrana reticulada. Isto deve-se ao facto de a reticulação fazer com que as cadeias de moléculas se afastem e seja mais fácil haver passagem das moléculas reagentes, enquanto que se não houver reticulação as membranas estão muito compactas e torna-se difícil a passagem de líquido, daí a actividade ser maior nas membranas reticuladas. Deve ser notado ainda o pronunciado efeito indutivo inicial, observado com a membrana não reticulada, o qual se deve provavelmente ao efeito espaçador do glicerol formado, o qual melhora progressivamente as propriedades de transporte da membrana, Na membrana reticulada este efeito é muito reduzido, em consequência do efeito de espaçador do reticulante.

4. Conclusões

Após análise aprofundada dos resultados, o catalisador utilizado não foi tão eficaz como se esperaria, pois obteve-se um rendimento em FAME, no reactor de membrana na ordem dos 2%.

Esta baixa conversão pode-se dever à desactivação dos centros activos da hidrotalcite, por ácidos livres formados a partir de água presente na matriz de PVA resultante do processo de preparação.

Devido a esta baixa conversão não foi encontrado glicerol no permeado, como era esperado, contudo encontraram-se vestígios de ésteres que permearam.

De qualquer forma, observa-se uma diminuição da actividade catalítica das membranas com o aumento da carga de HT, ao contrário daquilo que seria de esperar. Este resultado deve-se provavelmente ao aumento das limitações difusionais, principalmente devido ao efeito de barreira da carga inorgânica.

De referir também que nos ensaios catalíticos em reactor *batch* o catalisador só atingiu a conversão perto dos 100% com uma proporção de metanol e óleo de 1:24, o que nos leva a concluir nas outras reacções com catalisador livre que o tempo de reacção deveria ter sido muito maior.

Em relação ao efeito da radiação gama na reticulação, vimos que a actividade catalítica é muito maior na membrana irradiada, o que é mais uma indicação de que, neste caso ocorreu reticulação.

Para futuros trabalhos e para não acontecer a mesma desactivação do catalisador, antes de se colar a membrana no reactor, pode-se embeber a membrana em metanol de modo a retirar a água e impedir a hidrólise. Seria interessante também estudar outros polímeros hidrofílicos (ex: quitosano) e polímeros mais hidrofóbicos (ex: silicone).

5. Bibliografia

- [1] “RECIOL.” [Online]. Available: www.reciol.pt/sites/default/files/FeiradeEnergias.pps. [Accessed: 13-Sep-2013].
- [2] S. Chakraborty, “Biomass to biofuel: a review on production technology,” *Asia- Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 7, pp. 254–262, 2012.
- [3] B. D. Solomon, “Biofuels and sustainability,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 1185, no. 1, pp. 119–134, Jan. 2010.
- [4] “Os biocombustíveis em Portugal,” 2008. [Online]. Available: <http://www.portal-energia.com/os-biocombustiveis-em-portugal/>. [Accessed: 13-Sep-2013].
- [5] P. S. Nigam and A. Singh, “Production of liquid biofuels from renewable resources,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, no. 1, pp. 52–68, Feb. 2011.
- [6] GreenFacts, “Liquid Biofuels for Transport Prospects, risks and opportunities,” 2013. [Online]. Available: <http://www.greenfacts.org/en/biofuels/l-2/1-definition.htm>. [Accessed: 13-Sep-2013].
- [7] “Second-generation biofuels,” 2012. [Online]. Available: http://www.bioenergywiki.net/Second-generation_biofuels. [Accessed: 13-Sep-2013].
- [8] L. Guerreiro, P. M. Pereira, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, A. M. Ramos, J. M. L. Dias, R. Oliveira, and J. Vital, “PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis,” *Catalysis Today*, vol. 156, no. 3–4, pp. 191–197, Oct. 2010.
- [9] “Biodiesel,” 2013. [Online]. Available: <http://www.fueleconomy.gov/feg/biodiesel.shtml>. [Accessed: 27-Jul-2013].
- [10] A. Santos, “Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel,” Instituto Superior Técnico, 2007.
- [11] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, and N. M. N. Sulaiman, “High quality biodiesel obtained through membrane technology,” *Journal of Membrane Science*, vol. 421–422, no. 0, pp. 154–164, Dec. 2012.
- [12] A. Srivastava and R. Prasad, “Triglycerides-based diesel fuels,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 111–133, Jun. 2000.

- [13] I. Fechete, Y. Wang, and J. C. Védrine, "The past, present and future of heterogeneous catalysis," *Catalysis Today*, vol. 189, no. 1, pp. 2–27, Jul. 2012.
- [14] F. Dias, V. Ferreira, and A. Cunha, "Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica," *Revista Virtual de Química*, vol. 4, no. 6, pp. 840–871, 2012.
- [15] A. P. S. Chouhan and A. K. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 9, pp. 4378–4399, Dec. 2011.
- [16] M. Farooq, A. Ramli, and D. Subbarao, "Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts," *Journal of Cleaner Production*, no. 0.
- [17] E. Fontananova and E. Drioli, "Catalytic Membranes and Membrane Reactors," in *Comprehensive Membrane*, Elsevier Ltd, 2010, pp. 110–130.
- [18] A. P. Soares Dias, J. Bernardo, P. Felizardo, and M. J. Neiva Correia, "Biodiesel production over thermal activated cerium modified Mg-Al hydrotalcites," *Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 344–353, May 2012.
- [19] R. Salomão, M. C. O. Villas-Bôas, and V. C. Pandolfelli, "Hidratação do óxido de magnésio em presença de alumina hidratável," *Cerâmica*, vol. 56, no. sciELO, pp. 305–310, 2010.
- [20] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. P. Leo, and N. Hilal, "Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 308, no. 0, pp. 15–33, Jan. 2013.
- [21] A. C. Alba-Rubio, M. L. Alonso Castillo, M. C. G. Albuquerque, R. Mariscal, C. L. Cavalcante Jr., and M. López Granados, "A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst," *Fuel*, vol. 95, no. 0, pp. 464–470, May 2012.
- [22] E. Drioli, A. I. Stankiewicz, and F. Macedonio, "Membrane engineering in process intensification—An overview," *Journal of Membrane Science*, vol. 380, no. 1–2, pp. 1–8, Sep. 2011.
- [23] M. De Luca, W. Terouzi, G. Ioele, F. Kzaiber, A. Oussama, F. Oliverio, R. Tauler, and G. Ragno, "Derivative FTIR spectroscopy for cluster analysis and classification of morocco olive oils," *Food Chemistry*, vol. 124, no. 3, pp. 1113–1118, Feb. 2011.

- [24] M. Dixit, M. Mishra, P. A. Joshi, and D. O. Shah, "Physico-chemical and catalytic properties of Mg–Al hydrotalcite and Mg–Al mixed oxide supported copper catalysts," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 2, pp. 458–468, Mar. 2013.

6. Anexos

Tabela 6.1: Cálculo da velocidade de reacção máxima no reactor de membrana, relativamente à massa de membrana e de hidrotalcite

Testes Catalíticos	Peso catalisador (g)	Peso membrana (g)	d rendimento/dt	d Cfame/dt (mol/dm ³ *h)	rfame(hidrotalcite) (mol/g*h)	rfame(membrana) (mol/g*h)
Batch 60 °C com excesso de metanol	0,5	-	6,67	8,4E-3	2,1E-3	-
Batch 60 °C sem excesso de metanol	0,5	-	0,83	1,1E-2	1,5E-3	-
Batch 50 °C sem excesso de metanol	0,5	-	0,31	4,2E3	5,9E-4	-
membrana com 10% carga HT	0,1	0,455	0,32	3E-3	4,5E-3	1,0E-3
membrana com 40% carga HT	0,3	0,633	0,34	3,1E-3	1,2E-3	7,7E-4
membrana com 40% carga HT s/irradiação	0,4	1,398	4,8E-2	4,2E-4	1,7E-4	4E-5